

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**WEST****End of Result Set**

Generate Collection

L17: Entry 1 of 1

File: JPAB

Aug 4, 1998

PUB-NO: JP410204355A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10204355 A

TITLE: OIL-BASE INK COMPOSITION FOR INK JET

PUBN-DATE: August 4, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KATO, EIICHI

OSAWA, SADA0

ISHII, KAZUO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

FUJI PHOTO FILM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP09021012

APPL-DATE: January 20, 1997

INT-CL (IPC): C09D 11/00; B41M 5/00

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oil-base ink compsn. for ink jet that is excellent in storage stability and in reproducibility of images in repeated continuous form plate production.

SOLUTION: This compsn. is prepd. by dispersing hydrophobic resin particles solid at least at normal temp. in a nonaq. solvent having an electric resistnce of  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  or higher and a permittivity of 3.5 or lower and by incorporating at least one 12C or higher branched aliph. alcohol in an amt. of 0.1-40 pts.wt. (based on 1 pt.wt. resin particles) into the same. The resin particles are pref. positive or negative electroscopic particles.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204355

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

E

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平9-21012

(22) 出願日

平成9年(1997) 1月20日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 加藤 栄一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 大澤 定男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 石井 一夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット用油性インク組成物

(57) 【要約】

【課題】 保存安定性および繰り返し連続製版での画像再現性に優れたインクジェット用油性インク組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、電気抵抗  $10^9 \Omega \text{cm}$  以上、かつ誘電率 3.5 以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体であり、かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなるインクジェット用油性インク組成物において、前記油性インク中に、さらに含炭素数 12 以上の分岐鎖脂肪族アルコールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物を、樹脂粒子 1 重量部当たり 0.1 ~ 40 重量部含有することを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気抵抗 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体であり、かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなるインクジェット用油性インク組成物において、

前記油性インク中に、さらに含炭素数12以上の分岐鎖脂肪族アルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物を、樹脂粒子1重量部当たり0.1~40重量部含有することを特徴とするインクジェット用油性インク組成物。

【請求項2】 前記油性インク中の樹脂粒子が、正電性もしくは負電性の検電性粒子である請求項1記載のインクジェット用油性インク組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット式記録に用いる油性インク組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録は、低騒音で高速印字が可能な記録方法であり、最近急速に普及しつつある記録方法である。

【0003】一般的に、インクジェット記録方式はインクをフィルターを通してからノズルから噴射させるものである。この記録方式ではノズルの目詰まり、フィルターの目詰まりを起こしたり、あるいはインクの流動性等が経済的に変化する等その他各種の要因によってインクの吐出異常を起こしやすい。

【0004】このインクの吐出異常は、水性インク組成物のみならず、油性インク組成物にも起こる。油性インク組成物を用いた場合のインクの吐出異常を防止するために、インクの粘度および表面張力を調整することが知られている。

【0005】また、インクを静電的に誘引してノズルから吐出させるインクジェット方式（いわゆる、電界制御方式）では、用いる油性インクとして、その粘度および比抵抗を制御する提案（特開昭49-50935号）あるいはインクに用いる分散媒の比誘電率とインクの比抵抗を制御する提案（特開昭53-29808号）がなされている。

【0006】また、油性インクの分散媒の種類を変える、あるいはインク組成物として特定の化合物を含有させる方法（特開平3-79677号、特開平3-64377号、特開平4-202386号、特開平7-109431号等）等が提案されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの従来技術に対して、油性インクの保存安定性、繰返し使用時の記録画像の再現性、被転写体上でのインクの耐滲み性あるいはノズルおよびインク供給経路での耐目詰まり性やインク吐出の安定性等の改善により一層の性能向上

が望まれている。

【0008】他方、最近の事務機器の発達とOA化の進展に伴い、軽印刷分野において、耐水性支持体上に画像受理層を有する平版印刷原版に種々の方法で製版、即ち画像形成を行ない印刷版を作成するオフセット平版印刷方式が普及し、その製版方法の1つとして、インクジェット方式で製版することも行われている。

【0009】このとき分散媒を水とした水性インクも用いられているが、水性インクでは版材上の画像に滲みが生じたり乾燥が遅いために描画速度が低下するという問題があった。このような問題を軽減するために、分散媒を非水溶媒とした油性インクを用いる方法が特開昭54-117203号に開示されている。

【0010】しかし、この方法においても、実際に印刷版を形成して印刷して見ると画像部の滲みが見られ、また印刷枚数もせいぜい数百枚程度が限度であり不充分であった。

【0011】本発明の目的は、保存安定性および繰返し連続製版での画像再現性に優れたインクジェット用油性インク組成物を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、ノズルおよびインク供給経路で目詰まりせず、インク吐出が安定するインクジェット用油性インク組成物を提供することである。

【0013】本発明のさらに他の目的は、形成されたインク画像を、印刷画像（感脂画像）として、用いるインクジェット式オフセット印刷版に適したインクジェット用油性インク組成物を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記（1）および（2）の本発明により達成される。

（1） 電気抵抗 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体であり、かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなるインクジェット用油性インク組成物において、前記油性インク中に、さらに含炭素数12以上の分岐鎖脂肪族アルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物を、樹脂粒子1重量部当たり0.1~40重量部含有することを特徴とするインクジェット用油性インク組成物。

（2） 前記油性インク中の樹脂粒子が、正電性もしくは負電性の検電性粒子である上記（1）のインクジェット用油性インク組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0016】本発明のインクジェット用油性インクは、電気抵抗 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体であり、かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなり、さらに含炭素数12以上の分岐鎖脂肪族アルコールから選ばれる少なくとも1種の化合物を、樹脂粒子1重量部当たり0.1~40重量部含

有する。

【0017】本発明に用いられる好ましい分岐鎖脂肪族アルコールは下記一般式(1)で表される。

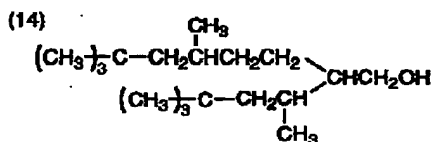
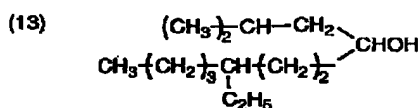
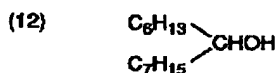
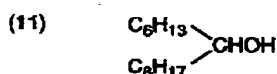
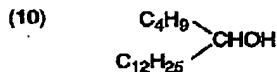
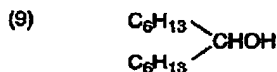
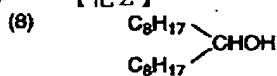
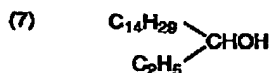
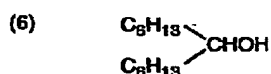
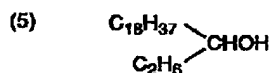
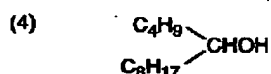
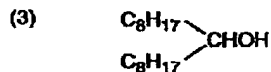
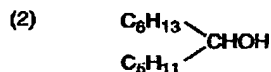
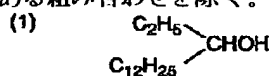
【0018】

【化1】

一般式(1)



【0019】 $R^1$ および $R^2$ は、水素原子(ただし、 $R^1$ と $R^2$ がともに水素原子である組み合わせを除く。)、



\* 水素原子1~18のアルキル基または炭素原子2~18のアルケニル基で、 $R^1$ と $R^2$ との炭素原子数の和は11以上であり、 $R^1$ および $R^2$ は直鎖アルキル、直鎖アルケニル、分岐アルキルあるいは分岐アルケニルのいずれでもよい。

【0020】 $R^1$ と $R^2$ の炭素数の合計の下限は11で、好ましくは13以上31以下である。

【0021】 $R^3$ は、水素原子またはメチル基を表す。

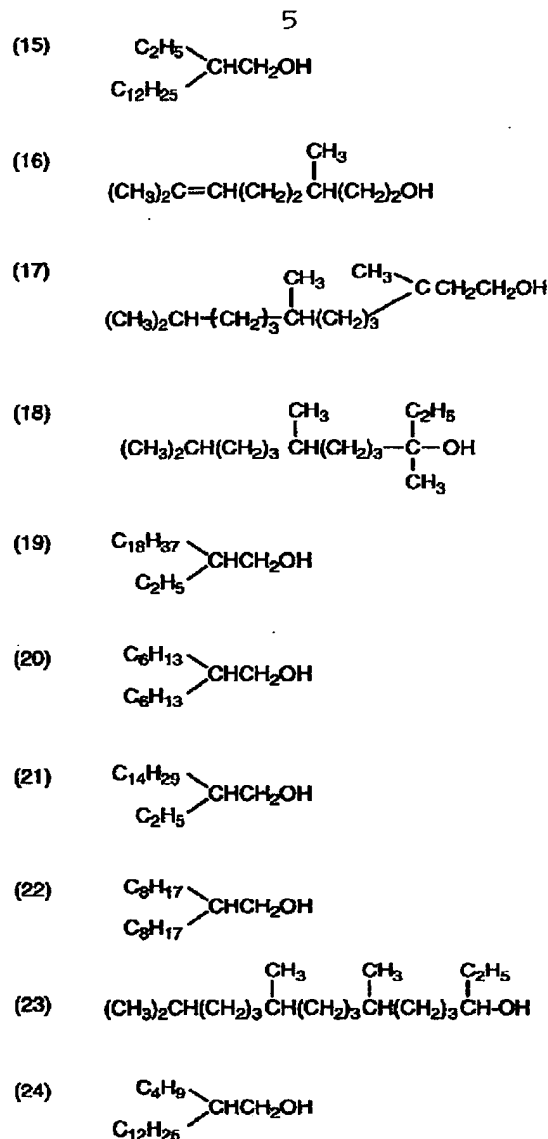
【0022】以下に分岐鎖脂肪族アルコールの具体例を記載する。

【0023】

【化2】

【0024】

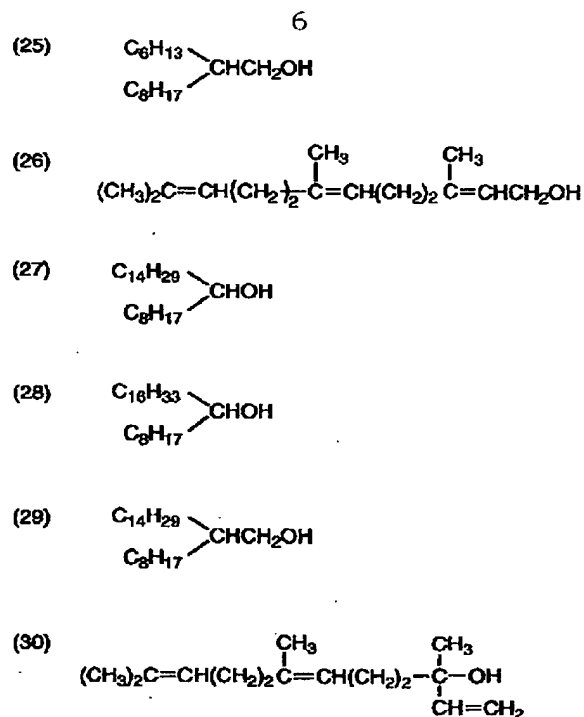
【化3】



【0025】  
【化4】

(4)

特開平10-204355



20

【0026】炭素原子数が12未満の脂肪族アルコールを、油性インクに添加した場合、悪臭がする、保存中に揮発して、インク組成成分比が変化するなどの問題点を有しており、実用に耐えない。炭素原子数が12以上の直鎖脂肪族アルコールをインクに添加した場合、分岐脂肪族アルコールと比較して繰り返し使用特性が劣る、低温になるとアルコールが析出してくるなどの問題点を有しており実用に耐えない。

【0027】本発明におけるアルコールの添加量は分散樹脂粒子1重量部に対して0.1～40重量部、好ましくは0.5～20重量部の範囲である。添加量が前記の量の範囲内において、連続使用しても、ノズルからのインク吐出安定性が良好であり、またノズルの目詰まり等を生じない。

【0028】次に本発明の油性インクの他の成分について説明する。

【0029】本発明に供される油性インクは、上記の分岐鎖脂肪族アルコール類とともに、電気抵抗 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上かつ誘電率3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも常温で固体かつ疎水性の樹脂粒子を分散してなるものである。

【0030】本発明に用いる電気抵抗 $10^9 \Omega\text{cm}$ 以上、かつ誘電率3.5以下の非水溶媒として好ましくは直鎖状もしくは分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、または芳香族炭化水素、およびこれらの炭化水素のハロゲン置換体がある。例えばオクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、デカリン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、アイソパー-E、アイソパー-G、アイソパー-H、アイソパー

50

L (アイソパー; エクソン社の商品名)、シェルゾール70、シェルゾール71 (シェルゾール; シェルオイル社の商品名)、アムスコOMS、アムスコ460溶剤 (アムスコ; スピリッツ社の商品名) 等を単独あるいは混合して用いる。なお、このような非水溶媒の電気抵抗の上限値は $10^{16} \Omega \text{cm}$ 程度であり、好ましくは $5 \times 10^9 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ であり、誘電率の下限値は1.85程度であり、好ましくは1.86~3.0である。

【0031】用いる非水溶媒の電気抵抗を上記範囲とするのは、特に、静電的にインクを誘引して吐出させる電界制御方式のインクジェット記録において電気抵抗が低くなると、インクの電気抵抗が適正にならず、電界によるインクの吐出が悪くなるからであり、誘電率を上記範囲とするのは、誘電率が高くなるとインク中で電界が緩和されやすくなり、これによりインクの吐出が悪くなりやすくなるからである。

【0032】上記の非水溶媒中に、分散される樹脂粒子としては、少なくとも常温で固体で、好ましくは35℃以下の温度で固体で非水溶媒との親和性のよい疎水性の樹脂の粒子が用いられる。この樹脂粒子は、更にそのガラス転移点が $-5^\circ\text{C} \sim 110^\circ\text{C}$ もしくは軟化点 $33^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ の樹脂(P)が好ましく、より好ましくはガラス転移点 $10^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ もしくは $38^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ であり、さらに好ましくはガラス転移点 $15^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 、もしくは軟化点 $38^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ である。

【0033】このようなガラス転移点もしくは軟化点の樹脂を用いることによって、画像の定着性が向上しかつ定着画像の機械的強度も充分保持される。さらには、インクジェット式オフセット印刷版として用いても、充分な画像強度をもち、高耐刷性を満足することができる。

【0034】樹脂(P)の重量平均分子量Mwは、 $3 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、好ましくは $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^5$ 、より好ましくは $1 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ である。

【0035】このような樹脂(P)として具体的には、オレフィン重合体および共重合体(例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリレート共重合体、エチレン-メタクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等)、塩化ビニル共重合体(例えば、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等)、塩化ビニリデン共重合体、アルカン酸ビニル重合体および共重合体、アルカン酸アリル重合体および共重合体、スチレンおよびその誘導体の重合体ならびに共重合体(例えばブタジエン-スチレン共重合体、イソプレン-スチレン共重合体、スチレン-メタクリレート共重合体、スチレン-アクリレート共重合体等)、アクリロニトリル共重合体、メタクリロニトリル共重合体、アルキルビニルエーテル共重合体、アクリル酸エステル重合体および共重合体、メタクリル酸エステル重合体および共

重合体、イタコン酸ジエステル重合体および共重合体、無水マレイン酸共重合体、アクリルアミド共重合体、メタクリルアミド共重合体、フェノール樹脂、アルキド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケトン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、アミド樹脂、水酸基およびカルボキシル基変性ポリエステル樹脂、ブチラール樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂、ロジン系樹脂、水素添加ロジン樹脂、石油樹脂、水素添加石油樹脂、マレイン酸樹脂、テルペン樹脂、水素添加テルペン樹脂、クロマン-インデン樹脂、環化ゴム-メタクリル酸エステル共重合体、環化ゴム-アクリル酸エステル共重合体、窒素原子を含有しない複素環を含有する共重合体(複素環として例えば、フラン環、テトラヒドロフラン環、チオフェン環、ジオキサン環、ジオキソフラン環、ラクトン環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、1,3-ジオキセタン環等)、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0036】本発明の油性インクにおける分散された樹脂粒子の含有量は、インク全体の0.5~20wt%とすることが好ましい。含有量が少なくなるとインクと印刷原版の画像受理層との親和性が得られにくくなって良好な画像が得られなくなったり、耐刷性が低下したりするなどの問題が生じやすくなり、一方、含有量が多くなると均一な分散液が得られにくくなったり、吐出ヘッドでのインクの目詰まりが生じやすく、安定なインク吐出が得られにくいなどの問題がある。

【0037】本発明に用いられる非水系分散樹脂粒子は、従来公知の機械的粉碎方法または重合造粒方法によって製造することができる。機械的粉碎方法としては、必要に応じて、樹脂粒子とする材料を混合し、溶融、混練を経て従来公知の粉碎機で直接粉碎して、微粒子とし、分散ポリマーを併用して、更に湿式分散機(例えばボールミル・ペイントシェーカー、ケディミル、ダイノミル等)で分散する方法、樹脂粒子成分となる材料と、分散補助ポリマー(または被覆ポリマー)を予め混練して混練物とした後粉碎し、次に分散ポリマーを共存させて分散する方法等が挙げられる。具体的には、塗料または静電写真用液体現像剤の製造方法を利用することができ、これらについては、例えば、植木憲二監訳「塗料の流動と顔料分散」共立出版(1971年)、「ソロモン、塗料の科学」、「Paint and Surface Coating Theory and Practice」、原崎勇次「コーティング工学」朝倉書店(1971年)、原崎勇次「コーティングの基礎科学」積書店(1977年)等の成書に記載されている。

【0038】また、重合造粒法としては、従来公知の非水系分散重合方法が挙げられ、具体的には、室井宗一監修「超微粒子ポリマーの最新技術」第2章、CMC出版(1991年)、中村孝一編「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」第3章、(日本科学情報(株)1985年刊)、K.E.J.Barrett Dispersion Polyme

rization in Organic Media John Wiley (1975 年) 等の成書に記載されている。

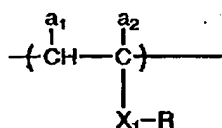
【0039】通常、分散粒子を非水溶媒中で分散安定化するために、分散ポリマーを併用する。分散ポリマーは非水溶媒に可溶性の繰り返し単位を主成分として含有し、かつ平均分子量が、重量平均分子量Mwで $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ の範囲である。

【0040】本発明に供される分散ポリマーの好ましい可溶性の繰り返し単位として、下記一般式(2)で示される重合成分が挙げられる。

【0041】

【化5】

一般式(2)



【0042】一般式(2)において、 $\text{X}_1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ または $-\text{O}-$ を表す。

【0043】Rは、炭素数10~32のアルキル基またはアルケニル基を表し、好ましくは炭素数10~22のアルキル基またはアルケニル基を表し、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、無置換のものが好ましいが、置換基を有していてもよい。

【0044】具体的には、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等が挙げられる。

【0045】 $a_1$  および  $a_2$  は、互いに同じでも異なってもよく、好ましくは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、シアノ基、炭素数1~3のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等)、 $-\text{COO}-\text{Z}^1$  または  $-\text{CH}_2\text{COO}-\text{Z}^1$  ( $\text{Z}^1$  は、水素原子または置換されていてもよい炭素数22以下の炭化水素基(例えば、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、脂環式基、アリール基等)を表す)を表す。

【0046】 $\text{Z}^1$  は、具体的には、水素原子のほか、炭化水素基を表し、好ましい炭化水素基としては、炭素数1~22の置換されてもよいアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコサニル基、ドコサニル基、2-シクロエチル基、2-プロモエチル基、2-シアノエチル基、2-メトキシカルボニルエチル基、2-メトキシエチル基、3-プロモプロピル基等)、炭素数4~

18の置換されてもよいアルケニル基(例えば、2-メチル-1-プロペニル基、2-ブテニル基、2-ペンテニル基、3-メチル-2-ペンテニル基、1-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、4-メチル-2-ヘキセニル基、デセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、ヘキサデセニル基、オクタデセニル基、リノレル基等)、炭素数7~12の置換されてもよいアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基、ナフチルメチル基、2-ナフチルエチル基、クロロベンジル基、プロモベンジル基、メチルベンジル基、エチルベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルベンジル基、ジメトキシベンジル基等)、炭素数5~8の置換されてもよい脂環式基(例えば、シクロヘキシル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロペンチルエチル基等)、および炭素数6~12の置換されてもよい芳香族基(例えば、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、オクチルフェニル基、ドデシルフェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、ブトキシフェニル基、デシルオキシフェニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、プロモフェニル基、シアノフェニル基、アセチルフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、エトキシカルボニルフェニル基、ブトキシカルボニルフェニル基、アセトアミドフェニル基、プロピオアミドフェニル基、ドデシロイルアミドフェニル基等)が挙げられる。

【0047】分散ポリマーにおいて一般式(2)で示される繰り返し単位とともに、他の繰り返し単位を共重合成分として含有してもよい。他の共重合成分としては、一般式(2)の繰り返し単位に相当する単量体と共重合可能な単量体よりなるものであればいずれの化合物でもよい。

【0048】分散ポリマーにおける一般式(2)で示される重合体成分の存在割合は、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは60重量%以上である。

【0049】これらの分散ポリマーの具体例としては、実施例で使用されている分散安定用樹脂(Q-1)、(Q-2)、(Q-3)等が挙げられ、また市販品(ソルブレン1205、旭化成(株)製)を用いることもできる。

【0050】分散ポリマーは、前記の樹脂(P)粒子を乳化物(ラテックス)等として製造するときには重合に際し予め添加しておくことが好ましい。

【0051】分散ポリマーを用いるときの添加量はインク全体に対し0.05~4wt%程度とする。

【0052】本発明に供される油性インク中には、通常、前記の分散樹脂粒子とともに、着色成分として色材を含有させることが好ましい。

【0053】色材としては、従来から油性インク組成物あるいは静電写真用液体現像剤に用いられている顔料お



## 11

よび染料であればどれでも使用可能である。

【0054】顔料としては、無機顔料、有機顔料を問わず、印刷の技術分野で一般に用いられているものを使用することができる。具体的には、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、ビリジアン、チタンコバルトグリーン、ウルトラマリンブルー、アルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料、等の従来公知の顔料を特に限定することなく用いることができる。

【0055】染料としては、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノニンイミン染料、キサンテン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノニン染料、ナフトキノニン染料、フタロシアニン染料、金属フタロシアニン染料、等の油溶性染料が好ましい。

【0056】これらの顔料および染料は、単独で用いてもよいし、適宜組み合わせて使用することも可能であるが、インク全体に対して0.01~5重量%の範囲で含有されることが望ましい。

【0057】これらの色材は、分散樹脂粒子とは別に色材自身を分散粒子として非水溶媒中に分散させてもよいし、分散樹脂粒子中に含有させてもよい。含有させる場合、顔料などは分散樹脂粒子の樹脂材料で被覆して樹脂被覆粒子とする方法などが一般的であり、染料などは分散樹脂粒子の表面部を着色して着色粒子とする方法などが一般的である。

【0058】本発明の非水溶媒中に、分散された樹脂粒子、更には着色粒子等を含めて、これらの粒子の平均粒径は0.05 $\mu\text{m}$ ~5 $\mu\text{m}$ が好ましい。より好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ ~1.0 $\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ ~0.5 $\mu\text{m}$ の範囲である。この粒径はCAPA-500（堀場製作所（株）製商品名）により求めたものである。

【0059】本発明の油性インク中の分散樹脂粒子および着色粒子（あるいは色材粒子）は、好ましくは正荷電または負荷電の検電性粒子である。

【0060】これら粒子に検電性を付与するには、湿式静電写真用現像剤の技術を適宜利用することで達成可能である。具体的には、前記の「最近の電子写真現像システムとトナー材料の開発・実用化」139~148頁、電子写真学会編「電子写真技術の基礎と応用」497~505頁（コロナ社、1988年刊）、原崎勇次「電子写真」16（No. 2）、44頁（1977年）等に記載の検電材料および他の添加剤を用いることで行なわれる。

## 12

【0061】具体的には、例えば、英国特許第893429号、同第934038号、米国特許第1122397号、同第3900412号、同第4606989号、特開昭60-179751号、同60-185963号、特開平2-13965号等に記載されている。

【0062】上述のような荷電調節剤は、担体液体である分散媒1000重量部に対して0.001~1.0重量部が好ましい。更に所望により各種添加剤を加えてもよく、それら添加物の総量は、油性インクの電気抵抗によってその上限が規制される。即ち、分散粒子を除去した状態のインクの電気抵抗が $10^9 \Omega\text{cm}$ より低くなると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

【0063】次に、本発明の油性インクを用いた、オフセット印刷版作成の具体的態様について、酸化亜鉛と結着樹脂とを主成分とする画像受性層を有する被転写体である。SIM-マスター（エーエム社（株）製商品名）上に、電界制御方式のインクジェットで画像形成を行う場合を例にして説明する。

【0064】このような方法を実施する装置系としては例えば図1に示すものがある。

【0065】図1に示す装置系は油性インクを使用するインクジェット記録装置1を有するものである。

【0066】図1のように、まず、マスター2に形成すべき画像（図形や文章）のパターン情報を、コンピュータ3のような情報供給源から、バス4のような伝達手段を通し、油性インクを使用するインクジェット記録装置1に供給する。記録装置1のインクジェット記録用ヘッド10は、その内部に油性インクを貯え、記録装置1内にマスター2が通過すると、前記情報に従い、インクの微小な液滴をマスター2に吹き付ける。これにより、マスター2に前記パターンでインクが付着する。

【0067】こうしてマスター2に画像を形成し終え、製版マスター（製版印刷原版）を得る。

【0068】図1の装置系におけるようなインクジェット記録装置の要部の構成例を図2および図3に示す。図2および図3では図1と共通する部材は共通の符号を用いて示している。

【0069】図2はこのようなインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図であり、図3はヘッドの部分断面図である。

【0070】インクジェット記録装置に備えられているヘッド10は、図2、図3に示されるように、上部ユニット101と下部ユニット102とで挟まれたスリットを有し、その先端は吐出スリット10aとなっており、スリット内には吐出電極10bが配置され、スリット内には油性インク11が満たされた状態になっている。

【0071】ヘッド10では、画像のパターン情報のデジタル信号に従って、吐出電極10bに電圧が印加され

る。図2に示されるように、吐出電極10bに対向する形で対向電極10cが設置されており、対向電極10c上にはマスター2が設けられている。電圧の印加により、吐出電極10bと、対向電極10cとの間には回路が形成され、ヘッド10の吐出スリット10aから油性インク11が吐出され対向電極10cに設けられたマスター2上に画像が形成される。

【0072】吐出電極10bの幅は、高画質の画像形成、例えば印字を行うためにその先端はできるだけ狭いことが好ましい。

【0073】例えば油性インクを図3のヘッド10に満たし、先端が20 $\mu$ m幅の吐出電極10bを用い、吐出電極10bと対向電極10cの間隔を1.5mmとして、この電極間に3KVの電圧を0.1ミリ秒印加することで40 $\mu$ mのドットの印字をマスター2上に形成することができる。

【0074】以上のようにして、平板印刷用原版上に、油性インクを使用したインクジェット方式で画像形成して得られた製版マスターを不感脂化処理液で表面処理して非画像部を不感脂化して印刷版が作成される。

【0075】酸化亜鉛の不感脂化は、従来よりこの種の不感脂化処理液として、フェロシアン塩、フェリシアン塩を主成分とするシアン化合物含有処理液、アンミンコバルト錯体、フィチン酸およびその誘導体、グアニジン誘導体を主成分としたシアンフリー処理液、亜鉛イオンとキレートを形成する無機酸あるいは有機酸を主成分とした処理液、あるいは水溶性ポリマーを含有した処理液等が知られている。

【0076】例えば、シアン化合物含有処理液として、特公平44-9045号、同46-39403号、特開昭52-76101号、同57-107889号、同54-117201号等に記載のものが挙げられる。

【0077】フィチン酸系化合物含有処理液としては、特開昭53-83807号、同53-83805号、同53-102102号、同53-109701号、同53-127003号、同54-2803号、同54-44901号等に記載のものが挙げられる。

【0078】コバルト錯体等の金属錯体系化合物含有処理液としては、特開昭53-104301号、同53-140103号、同54-18304号、特公平43-28404号に記載のものが挙げられる。

【0079】無機または有機酸含有処理液としては、特公昭39-13702号、同40-10308号、同43-28408号、同40-26124号、特開昭51-118501号等に記載のものが挙げられる。

【0080】グアニジン化合物含有処理液としては、特開昭56-111695号等に記載のものが挙げられ

る。

【0081】水溶性ポリマー含有の処理液としては、特開昭52-126302号、同52-134501号、同53-49506号、同53-59502号、同53-104302号、特公昭38-9665号、同39-22263号、同40-763号、同40-2202号、特開昭49-36402号等に記載のものが挙げられる。

【0082】以上のいずれの不感脂化処理においても、表面層中の酸化亜鉛がイオン化して亜鉛イオンとなり、このイオンが不感脂化処理液中のキレートを形成する化合物とキレート化反応を生じ、亜鉛キレート化合物を形成し、これが表面層中に沈着して親水化されるものと考えられている。

【0083】不感脂化処理は通常室温(15℃~35℃程度)で2~60秒程度行なう。この印刷版を用いて湿し水を使用してオフセット印刷が1万枚程度可能である。

【0084】

20 【実施例】以下に実施例を示して、本発明を詳細に説明するが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

【0085】まず、インク用樹脂粒子(PL)の製造例について示す。

【0086】製造例1

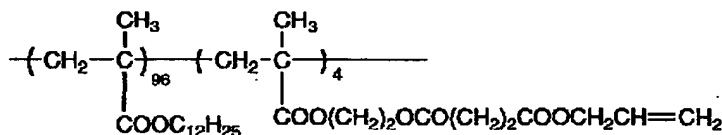
樹脂粒子(PL-1)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-1)10g、酢酸ビニル100gおよびアイソパーH384gの混合溶液を窒素気流下攪拌しながら温度70℃に加温した。重合開始剤として2,2'-アゾビス(イソバレロニトリル)(略称A. I. V. N.)0.8gを加え、3時間反応した。開始剤を添加して20分後に白濁を生じ、反応温度は88℃まで上昇した。更に、この開始剤0.5gを加え、2時間反応した後、温度を100℃に上げ2時間攪拌し未反応の酢酸ビニルを留去した。冷却後200メッシュのナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率90%で平均粒径0.23 $\mu$ mの単分散性良好なラテックスであった。粒径はCAPA-500(堀場製作所(株)製)で測定した。

40 【0087】上記白色分散物の一部を、遠心分離機(回転数1 $\times$ 10<sup>4</sup> r.p.m.、回転時間60分)にかけて、沈降した樹脂粒子分を、捕集・乾燥した。樹脂粒子分の重量平均分子量(Mw:ポリスチレン換算GPC値)は2 $\times$ 10<sup>5</sup>、ガラス転移点(Tg)は38℃であった。

【0088】

【化6】

15  
分散安定用樹脂(Q-1)Mw5X10<sup>4</sup> (数値は重量比)

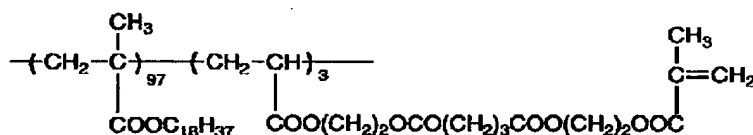
16

## 【0089】製造例2

## 樹脂粒子(PL-2)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-2) 14g、およびアイソパーG382gの混合溶液を窒素気流下撈拌しながら温度50℃に加温した。これに、メチルメタクリレート20g、メチルアクリレート80gおよび2,2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)(略称A.C.P.P.)0.8gの混合物を滴下時間1時間で滴下し、そのまま更に1時間反応した。更にA.C.P.P.0.8gを加え2時間反応し、次にA.I.V.N.0.8gを加えて温度80℃に加温し2時\*

## 分散安定用樹脂(Q-2)

Mw 6X10<sup>4</sup> (数値は重量比)

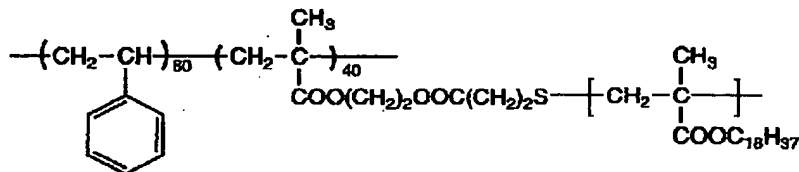
## 【0092】製造例3

## 樹脂粒子(PL-3)の製造

下記構造の分散安定用樹脂(Q-3) 12g、およびアイソパーH553gの混合溶液を窒素気流下撈拌しながら温度50℃に加温した。

【0093】これに、メチルメタクリレート50g、エチルアクリレート50g、3-メルカプトプロピオン酸メチル1.3gおよびA.C.P.P.1.0gの混合物を滴下時間30分で滴下し、そのまま更に1.5時間反応した。更に、A.C.P.P.0.8gを加え2時間※

## 分散安定用樹脂(Q-3)

Mw 6X10<sup>4</sup> [グラフト部のMw1x10<sup>4</sup>] (数値は重量比)

## 【0096】製造例4

## 樹脂粒子(PL-4)の製造

熱可塑性樹脂(A)として軟化点45℃のスチレン-ブタジエン共重合体[(48/52)重量比](ソルブレン303、旭化成(株)製)固形分を粉砕機トリオブレンダーで粗粉砕し、この粉砕物5g、分散安定用樹脂(ソルブレン1205、旭化成(株)製)4g およびア★50

\*間、さらにA.I.V.N.0.5gを加えて2時間反応を行なった。

【0090】次に、温度100℃に加温し、減圧度10~20mmHg下に未反応単量体を留去した後、冷却し、200メッシュナイロン布を通し、得られた白色分散物は重合率98%で平均粒径0.17μmの単分散性良好なラテックスであった。樹脂粒子分のMwは2×10<sup>5</sup>、Tgは30℃であった。

【0091】

【化7】

※反応し、次にA.I.V.N.0.8gを加えて温度80℃に設定し2時間、更にA.C.P.P.0.5gを加えて2時間反応を行なった。

【0094】冷却後200メッシュのナイロン布を通して得られた白色分散物は重合率99%で平均粒径0.15μmの単分散良好なラテックスであった。樹脂粒子分のMwは3×10<sup>4</sup>でTgは37℃であった。

【0095】

【化8】

★イソパーH51gを直径約4mmのガラスビーズをメディアとするペイントシェーカー(東洋精機(株)製)に仕込み、20分間予備分散した。この予備分散物を、直径0.75~1mmのガラスビーズをメディアとするダイノミルKDL型(シンマルエンタープライゼス(株)製)を用い、4500r.p.m.で6時間湿式分散した。これら200メッシュナイロン布を通して得られた白色分散

物の平均粒径は $0.35\mu\text{m}$ のラテックスであった。樹脂粒子分の $M_w$ は $1 \times 10^5$ であった。

【0097】 实施例1

パソコン出力を描画できるグラフテック社製サーボ・プロッターDA8400を改造し、ペン・プロッター部に図2に示したインク吐出ヘッドを装着し、1.5mmの間隔をおいた対向電極上に、軽印刷用乾式電子写真式平版印刷原版として用いられているSIMマスター（エーエム社製商品名）を設置し、この版に下記内容の油性インク（IK-1）を用いて印字を行ない製版した。

【0098】＜油性インク（IK-1）＞ドデシルメタクリレート／アクリル酸共重合体（共重合比；95／5重量比）を10g、アルカリブルー10g およびアイソパーGの30g をガラスビーズとともにペイントシェーカー（東京精機（株）製）に入れ、4時間分散し、ニグロシンの微小な分散物を得た。

【0099】インク用樹脂粒子の製造例1の樹脂粒子（PL-1）20g（固体分量として）、上記アルカリブルー分散物を10g、化合物例（13）のアルコール55gおよびオクタデセン-半マレイン酸オクタデシルアミド共重合体0.30gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより正荷電性の青色油性インクを作成した。なおアイソパーGの電気抵抗は？、誘電率は？であった。続けて、RICOH FUSERモデル592（リコー（株）製）を用いて、インク画像面の表面温度が65℃となるように調整して10秒間加熱し、画像部を十分に定着した。

【0100】得られた製版物(すなわち印刷版)の複写画像を光学顕微鏡により、200倍の倍率で目視観察したところ、複写画像に問題なく、細線や細文字も良好で滲み、欠落、ツブレ等の異常は認められず、かつ非画像部に汚染も認められなかった。

【0101】次に、上記のように製版した後、不感脂化処理液（ELP-E2：富士写真フイルム（株）製商品名）を全自動印刷機（AM-2850、エーエム社（株）製商品名）のエッチャー部に入れ、湿し水として、不感脂化処理液（ELP-E2）を蒸留水で4倍に希釈した溶液を、湿し水受皿部に入れ、オフセット印刷用墨インキを用い、印刷機に製版物を通して印刷を行なった。

【0102】その結果、地汚れの発生しない、鮮明な画像の印刷物が3千枚以上得られた。

【0103】次に、上記インクジェットプリンターを用いて、インク噴射試験を行ったところ、500秒間でも安定したインクの噴射が得られた。

【0104】室温で6ヶ月保存したインクは、凝集物の発生も見られず、上記と同様の噴射試験を行っても、安定したインクの噴射が得られた。

【0105】また、これらの条件での製版印刷版を、実際に印刷したところ、地汚れのない、鮮明な画像の印刷

物が3千枚以上得られた。

【0106】さらに、インクの再分散性の強制条件下での評価を行った。

【0107】すなわち、上記プリンターに用いた吐出ヘッドにインクを満たして、取り外し、25℃で3日間放置したのち、吐出ヘッドを、アイソパーG中に3分間浸したのち、軽く攪拌すると、インクIK-1は、スリット内から全て取り除かれた。

【0108】すなわち、放置で吐出ヘッドのスリット先端部に、流動性のない状態で付着していたIK-1のインクは、分散媒との溶媒和により、容易に再分散したことによると考えられる。

【0109】（比較例A）実施例1において、油性インクIK-1の代わりに、下記内容の油性インクIKR-1を用いた他は、実施例1と同様に行った。

【0110】比較用油性インク I KR-1

油性インク I K-1 において、化合物例 (13) のアルコールの代わりに 1-テトラデシルアルコール (直鎖脂肪族アルコール) 55g を用いた他は、インク I K-1 と同様に作成した。

【0111】（比較例B）実施例1において、油性インクIK-1の代わりに、下記内容の油性インクIKR-2を用いた他は、実施例1と同様に行った。

【0112】比較用油性インク IKR-2

油性インク I K-1 において、化合物例 (13) のアルコール 55g を用いない他は、インク I K-1 と同様に作成した。

【0113】以上の比較例Aおよび比較例Bの油性インクを用いて得られた平版印刷版は最初に製版したものは、実施例1と同様に、汚れのない鮮明な画像の印刷物が3千枚以上得られた。

【0114】しかし、インク噴射試験では、比較例Aは200時間、比較例Bは100時間でインクの吐出が安定しなくなった。

【0115】また6ヶ月保存した比較例のインクは（A）、（B）ともに凝集沈殿物が析出し、振盪しても再分散しなかった。

【0116】さらに、インク再分散性の強制試験を、実施例1と同条件で行ったところ、吐出ヘッド部のスリットには付着物が残存した。

【0117】以上のように、本発明の油性インクは、長期間連続して製版しても、インクの吐出安定性が良好で、汚れない鮮明な画像を形成し、かつ印刷版として印刷しても、高耐刷性を示すものである。

【0118】 实施例2~11

実施例1において、油性インク（IK-1）の代わりに、下記表1の油性インクを用いた他は、実施例1と同様にして製版・印刷を行った。

【0119】油性インクは、油性インク（IK-1）において、化合物例（13）のアルコールの代わりに下記

表1のアルコール60gを用いる他は同様にして作成したものである。

\*【0120】

\*  
表1

実施例	油性 インク	本発明の アルコール	実施例	油性 インク	本発明の アルコール
2	IK-2	化合物例(1)	7	IK-7	化合物例(18)
3	IK-3	化合物例(3)	8	IK-8	化合物例(21)
4	IK-4	化合物例(11)	9	IK-9	化合物例(23)
5	IK-5	化合物例(14)	10	IK-10	化合物例(26)
6	IK-6	化合物例(16)	11	IK-11	化合物例(30)

【0121】各版とも、実施例1の印刷版と同等の画質のものが得られることがわかり、かつ耐刷性も3千枚以上であった。

【0122】また、実施例1と同様に500時間のインク噴射試験および再分散性強制試験でも、インクIK-1と全く同等の性能を示し良好なものであった。

【0123】実施例12

実施例1と同様の電界制御式インクジェットプリンターに油性インクとして下記内容のインク(IK-12)および被転写材としてインクジェット専用光沢フィルム; MJA4SP6(セイコー・エプソン(株)製)を、それぞれ用いて、実施例1と同様にして、画像形成を行った。

【0124】〈油性インク(IK-12)〉ポリ(デシルメタクリレート)10g、アイソパーHを30gおよびニグロシン顔料10gを、ガラスビーズとともにペイントシェーカーに入れ、6時間分散を行ないニグロシンの微小な分散物を得た。

【0125】インク用樹脂粒子の製造例2で得られた白色樹脂分散物(PL-2)を20g(固形分量として)、上記のニグロシン分散物13g、化合物例(16)のアルコール60gおよび「オクタデシルビニルエーテル-半マレイン酸ドデシルアミド」共重合体0.22gをアイソパーGの1リットルに希釈することにより、黒色油性インクを作成した。

【0126】得られた複写シートは、被画像部の汚れない、かつ細線・明朝体の細文字に滲み、欠落のない鮮明な複写画質のものであった。

【0127】さらに、実施例1と同様にして、インク噴射試験を行ったところ、500時間を超えても、インクと墨は安定であった。

【0128】6ヶ月経時保存後のインクを、上記と同様※50

※にして複写したところ、経時前のインクの画質と全く同等の複写画像が得られた。再分散性強制試験でも、インクIK-1と全く同等の性能を示し良好なものであった。

【0129】実施例13

実施例1において、油性インク(IK-1)の代わりに油性インク(IK-13)を用いるほかは同様にして製版・印刷を行なったところ、実施例1と同等の結果が得られた。

【0130】但し、油性インク(IK-13)は油性インク(IK-1)において樹脂粒子(PL-1)の代わりに樹脂粒子(PL-3)を用いるほかは同様にして作成したものである。

【0131】実施例14

実施例1において、実施例1で用いた油性インク(IK-1)の代わりに、下記内容の油性インク(IK-14)を用いるほかは、実施例1と同様にして製版・印刷を行なったところ、実施例1と同等の結果が得られた。

【0132】〈油性インク(IK-14)〉インク用樹脂粒子の製造例1で得られた白色分散物(PL-1)100gおよびスミカロンブラック1.5gの混合物を温度100℃に加熱し、4時間加熱攪拌した。室温に冷却後200メッシュのナイロン布を通し、残存した染料を除去することで、平均粒径0.24μmの黒色の樹脂分散物を得た。

【0133】上記黒色樹脂分散物120g、ナフテン酸ジルコニウム0.45g、化合物例(20)のアルコール50gをシェルゾール71の1リットルに希釈することにより、黒色油性インクを作成した。

【0134】実施例15

実施例1で用いた油性インク(IK-1)の代わりに、下記内容の油性インク(IK-15)を用いた他は、実

21

実施例1と同様にして製版・印刷を行った。

【0135】〈油性インク（IK-15）〉被覆用樹脂としてエチルメタクリレート／ドデシルメタクリレート（85／15重量比）共重合体（樹脂のガラス転移点45℃、 $M_w 5 \times 10^4$ ）および着色顔料としてカーボンブラック＃40（三菱化成（株）製）を重量比1：1にて十分に混合した後、100℃に加熱した三本ロールミルにて熔融混練した。この混練物12g、スチレン－ブタジエン共重合体（ソルブレン1205、旭化成（株）製）4g およびアイソパーG76g よりなる混合物をダイノミルにて分散した。これによって得た濃厚液を固形分濃度が15g／リットルとなるようにアイソパーGにて希釈し、更にジオクチルスルホコハク酸ソーダを $28 \times 10^{-4}$ モル／リットルおよび化合物例（28）のアルコール65gを添加し、黒色油性インクを作成した。

【0136】実施例1の印刷版と同等の画質のものが得られることがわかり、かつ耐刷性も3千枚以上であった。

【0137】また、実施例1と同様に500時間のインク噴射試験および再分散性強制試験でも、インクIK-

22

1と全く同等の性能を示し良好なものであった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に用いる装置系の一例を示す概略構成図である。

【図2】本発明に用いるインクジェット記録装置の要部を示す概略構成図である。

【図3】本発明に用いるインクジェット記録装置のヘッドの部分断面図である。

【符号の説明】

1 インクジェット記録装置

2 マスター

3 コンピューター

4 バス

10 ヘッド

10a 吐出スリット

10b 吐出電極

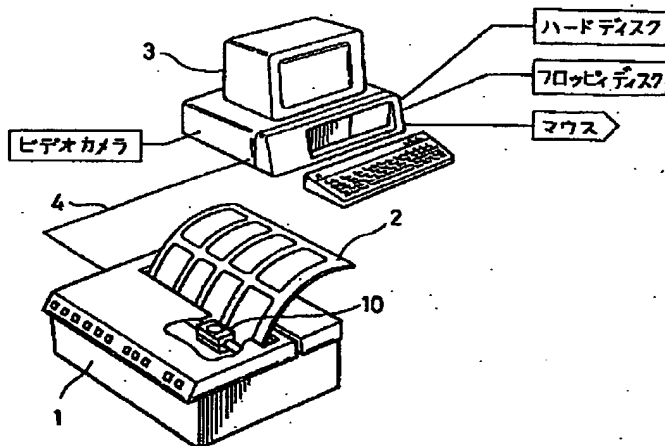
10c 対向電極

11 油性インク

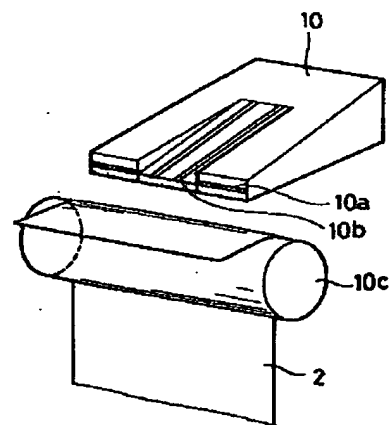
101 上部ユニット

102 下部ユニット

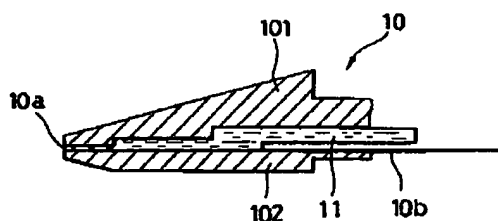
【図1】



【図2】



【図3】



PTO 2002-2231

Japan, Kōkai  
Hei 10-204355A

**OIL-BASE INK COMPOSITION FOR INK-JET RECORDING**  
[Inku Jetto-yō Yusei Inku Soseibutsuhō]

Eiichi KATO et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C.

April 2002

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan

Document No. : Hei 10-204355A

Document Type : Kōkai

Language : Japanese

Inventor(s) : Eiichi KATO, Sadao OSAWA, Kazuo  
ISHII

Applicant(s) : Fuji Photo Film Co., Ltd.

IPC : C09D 11/00, B41M 5/00

Application Date : January 20, 1997

Publication Date : August 4, 1998

Foreign Language Title : Inku Jetto-yō Yusei Inku  
Soseibutsuhō

English Title : OIL-BASE INK COMPOSITION FOR  
INK-JET RECORDING



**[Title]** Oil-Base Ink Composition For Ink-Jet Recording

**[Abstract]**

**[Problem]** To provide an oil-base ink composition for ink jet recording with good storage stability and image reproducibility in repeat continuous print plate production.

**[Solution]** The present invention is an oil-base ink composition for ink jet recording prepared by dispersing hydrophobic resin particles solid at least at ordinary temperature in a nonaqueous solvent with an electrical resistance of not less than  $10^9$   $\Omega$ cm, and a permittivity of not greater than 3.5, characterized in that at least one compound selected from among branching chain aliphatic alcohols having at least 12 carbon atoms is incorporated into the oil-base ink in a proportion of 0.1-40 weight parts per weight part of resin particles.

/2

**[Claims]**

**[Claim 1]** An oil-base ink composition for ink-jet recording prepared by dispersing hydrophobic resin particles solid at least at ordinary temperature in a nonaqueous solvent with an

---

<sup>1</sup> Numbers in the margin indicate pagination in the original.

electrical resistance of not less than  $10^9 \Omega\text{cm}$  and a permittivity of not greater than 3.5, characterized in that at least one compound selected from among branching chain aliphatic alcohols having at least 12 carbon atoms is incorporated into the oil-base ink in a proportion of 0.1-40 weight parts per weight part of resin particles.

**[Claim 2]** The oil-base ink composition for ink-jet recording of claim 1 wherein said resin particles in said oil-base ink are positive or negative electroscopic particles.

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Technical Field of the Invention]**

The present invention relates to oil-base ink compositions for ink-jet recording.

**[0002]**

**[Prior Art]** Ink-jet recording is a method of recording permitting high-speed printing with little noise that has recently gained widespread popularity.

**[0003]** Generally, in an ink-jet recording system, ink flows through a filter prior to being sprayed through a nozzle. Thus, in such recording systems, the nozzle or filter gets clogged, the fluidity of the ink changes economically [sic: over time], or for a variety of other reasons, ink spraying fails.

[0004] Ink spraying fails not just with water-base ink compositions, but also with oil-base ink compositions. It is known that the ink viscosity and surface tension can be adjusted to prevent ink spraying failure when employing an oil-base ink composition.

[0005] Further, in ink-jet systems in which the ink is electrostatically drawn to and sprayed through the nozzle (the so-called electric field control system), controlling the viscosity and resistivity of oil-base ink (Patent Application Publication No. Shô 49-50935) and controlling the relative permittivity of the dispersion medium employed in the ink and the resistivity of the ink (Patent Application Publication No. Shô 53-29808) have been proposed.

[0006] Methods of changing the dispersion medium of the oil-base ink and incorporating specific compounds into the ink composition have also been proposed (Patent Application Publication Nos. Hei 3-79677, Hei 3-64377, Hei 4-202386, and Hei 7-109431).

[0007]

**[Problems to Be Solved by the Invention]** However, further improvement in the performance of prior art is needed through improvement in the storage stability of oil-base ink, reproducibility of recorded images with repeat use, the antiblotting property of the ink on the transfer medium,

resistance to clogging of shared nozzle and ink supply paths, and stability of ink spraying.

[0008] Additionally, with recent developments in office equipment and office automation, in the area of light printing, offset lithographic printing systems in which a variety of methods are employed to make original lithographic plates having an image receiving layer on a moisture-resistant support, that is, to make print plates that form images, have become widespread. Ink-jet plate making is one such plate making method.

[0009] Water as dispersion medium and water-base ink are employed in this process. However, since the image on the plate blots and drying is slow with water-base ink, there is a problem in the form of reduced drawing speed. To alleviate this problem, the method of employing oil-base ink as a nonaqueous dispersion medium is disclosed in Patent Application Publication No. Shô 54-117203.

[0010] However, even in this method, when a print plate is actually formed and printing is conducted, image portions blot and the number of sheets that can be printed is limited to about several hundred, which is inadequate.

[0011] Thus, an object of the present invention is to provide an oil-base ink composition for ink-jet recording having good

storage stability and image reproducibility in repeat, continuous plate production.

**[0012]** A further object of the present invention is to provide an oil-base ink composition for ink-jet recording in which clogging of nozzles and ink supply routes does not occur and ink spraying is stable.

**[0013]** A still further object of the present invention is to provide an oil-base ink composition for ink jet recording suited to ink-jet type offset plate production employing formed ink images as print images (grease-sensitive images).

**[0014]**

**[Means of Solving the Problems]** The above-stated objects are achieved by the present invention as described in (1) and (2):

(1) An oil-base ink composition for ink jet prepared by dispersing hydrophobic resin particles solid at least at ordinary temperature in a nonaqueous solvent with an electrical resistance of not less than  $10^9 \Omega\text{cm}$  and a permittivity of not greater than 3.5, characterized in that at least one compound selected from among branching chain aliphatic alcohols having at least 12 carbon atoms is incorporated into the oil-base ink in a proportion of 0.1-40 weight parts per weight part of resin particles.

(2) The oil-base ink composition for ink jet of claim 1 wherein said resin particles in said oil-base ink are positive or negative electroscopic particles.

[0015]

**[Modes of Implementing the Invention]** Modes of implementing the present invention are described in detail below.

[0016] The oil-base ink for ink jet recording of the present invention is prepared by dispersing hydrophobic resin particles solid at least at ordinary temperature in a nonaqueous solvent with an electrical resistance of not less than  $10^9 \Omega\text{cm}$  and a permittivity of not greater than 3.5, and incorporating at least one compound selected from among branching chain aliphatic alcohols having at least 12 carbon atoms into the oil-base ink in a proportion of 0.1-40 weight parts per weight part of resin particles.

/3

[0017] Branching chain aliphatic alcohols employed with preference in the present invention are denoted by general formula (1) below:

[0018]

**[Chem. 1]**

General formula (1)



(1)

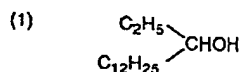
[0019]  $R^1$  and  $R^2$  denote hydrogen atoms (excluding the case where both  $R^1$  and  $R^2$  are both hydrogen atoms), alkyl groups having 1-18 hydrogen [sic: carbon] atoms, or alkenyl groups having 2-18 carbon atoms. The sum of the carbon atoms in  $R^1$  and  $R^2$  is not less than 11;  $R^1$  and  $R^2$  may be straight-chain alkyls, straight-chain alkenyls, branching chain alkyls, or branching chain alkenyls.

[0020] The lower limit to the total of the carbon atoms in  $R^1$  and  $R^2$  is 11; this total is preferably not less than 13 and not more than 31.

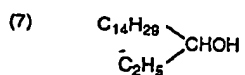
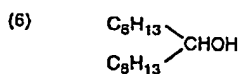
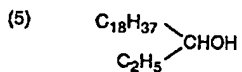
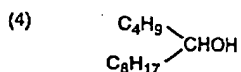
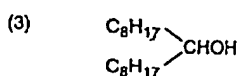
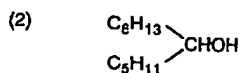
[0021]  $R^3$  denotes a hydrogen atom or methyl group.

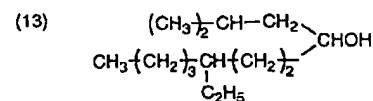
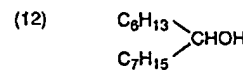
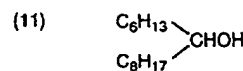
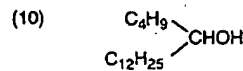
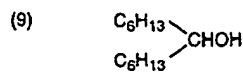
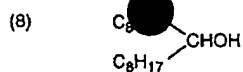
[0022] Specific examples of branching chain aliphatic alcohols are given below.

[0023]



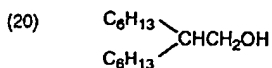
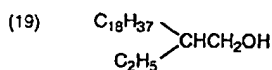
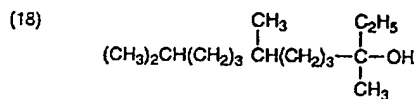
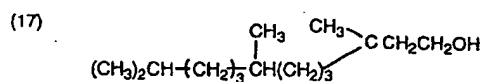
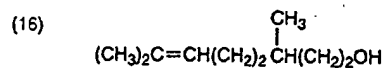
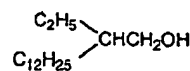
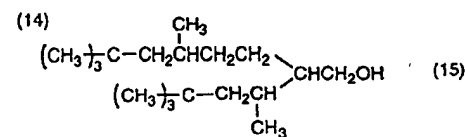
[Chem. 2]



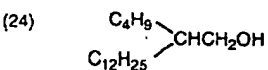
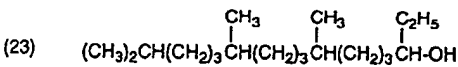
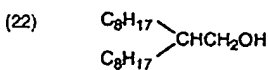
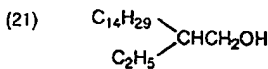


[0024]

[Chem. 3]



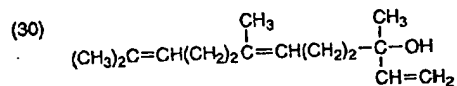
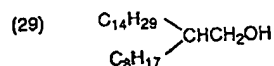
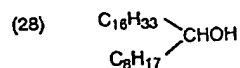
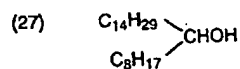
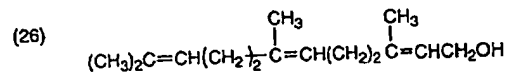
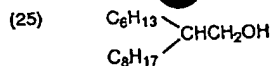
4



[0025]

[Chem. 4]





[0026]

When an aliphatic alcohol with fewer than 12 carbon atoms is added to the oil-base ink, there are problems in the form of a foul odor, volatility during storage, and change in the ratio of the ink composition, rendering the ink unsuitable for actual use. When a straight-chain aliphatic alcohol with no fewer than 12 carbon atoms is added to the ink, there are problems in that repeat use characteristics deteriorate relative to branching chain aliphatic alcohols and the alcohol precipitates out at low temperature, rendering the ink unsuitable for actual use.

[0027] The quantity of alcohol added in the present invention is 0.1-40 weight parts, preferably 0.5-20 weight parts, per weight part of dispersed resin particles. When the quantity added falls within the above stated range, there is stable spraying of ink through the nozzle and the nozzle does not clog even with continuous use.

[0028] Other components of the oil-base ink of the present invention are described below.

[0029] In the oil-base ink provided by the present invention, in addition to the above-described branching chain aliphatic alcohol, hydrophobic resin particles solid at least at ordinary temperature are dispersed in a nonaqueous solvent with an electrical resistance of not less than  $10^9 \Omega\text{cm}$  and a permittivity of not greater than 3.5.

[0030] Preferred examples of nonaqueous solvents with an electrical resistance of not less than  $10^9 \Omega\text{cm}$  and a permittivity of not greater than 3.5 are straight-chain or branching chain aliphatic hydrocarbons, alicyclic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons, and halogen substituents of these hydrocarbons. Examples are octane, isooctane, decane, isodecane, decaline, nonane, dodecane, isododecane, cyclohexane, cyclooctane, cyclodecane, benzene, toluene, xylene, mesitylene, Isopar E, Isopar G, Isopar H, Isopar L (Isopar is a trade name of Exxon Corp.),

/5

Shellsol 70, Shellsol 71 (Shellsol is a trade name of Shell Oil Corp.), Amsco OMS, and Amsco 460 solvent (Amsco is a trade name of Spirits Corp.), which may be employed singly or in combination. The upper limit of the electrical resistance of

such nonaqueous solvents is  $10^{16} \Omega\text{cm}$ , and the lower limit of the permittivity thereof is about 1.85, with the preferred range being 1.86-3.0.

**[0031]** The electrical resistance of the nonaqueous solvent employed is set to within the above-stated range because when the electrical resistance decreases, particularly in electric field control system ink-jet recording where ink is electrostatically drawn out and sprayed, the electrical resistance of the ink is not correct and electric field ink spraying deteriorates. Permittivity is set to the above-stated range because when permittivity increases, the electric field tends to lessen in the ink, often resulting in poor ink spraying.

**[0032]** Hydrophobic resin particles that are solid at least at ordinary temperature, preferably solid at temperatures not greater than  $35^{\circ}\text{C}$ , and have good affinity for the nonaqueous solvent are employed as the resin particles dispersed in the above-listed nonaqueous solvents. For the resin particles, resin (P) having a glass transition point of from  $-5^{\circ}\text{C}$  to  $110^{\circ}\text{C}$ , or a softening point of from  $33^{\circ}\text{C}$  to  $140^{\circ}\text{C}$ , is desirable. The glass transition point is more preferably from  $10^{\circ}\text{C}$  to  $100^{\circ}\text{C}$  or [the softening point] from  $38^{\circ}\text{C}$  to  $120^{\circ}\text{C}$ , and still more preferably, the glass transition point is from  $15^{\circ}\text{C}$  to  $80^{\circ}\text{C}$  and the softening point from  $38^{\circ}\text{C}$  to  $100^{\circ}\text{C}$ .

[0033] Using a resin with such a glass transition temperature or softening point improves the fixation property of the image and adequately maintains the mechanical strength of the fixed image.

Further, even when employed in ink-jet offset printing plates, there is adequate image strength and high printing durability.

[0034] The weight average molecular weight of resin (P) is  $3 \times 10^3$  to  $1 \times 10^6$ , preferably  $5 \times 10^3$  to  $8 \times 10^5$ , and still more preferably  $1 \times 10^4$  to  $5 \times 10^5$ .

[0035] Specific examples of such resins (P) are olefin polymers and copolymers (for example, polyethylene, polypropylene, polyisobutylene, ethylene-vinyl acetate copolymers, ethylene-acrylate copolymers, ethylene-methacrylate copolymers, and ethylene-methacrylic acid copolymers); vinyl chloride copolymers (for example, polyvinyl chloride and vinyl chloride-vinyl acetate copolymers); vinylidene chloride copolymers; vinyl alkanate polymers and copolymers; allyl alkanate polymers and copolymers; polymers and copolymers of styrene and its derivatives (for example, butadiene-styrene copolymers, isopropylene-styrene copolymers, styrene-methacrylate copolymers, and styrene-acrylate copolymers); acrylonitrile copolymers; methacrylonitrile copolymers; alkyl vinyl ether copolymers; acrylic ester polymers and copolymers; methacrylic ester polymers and copolymers; itaconic acid diester polymers and copolymers; maleic anhydride

copolymers; acrylamide copolymers; methacrylamide copolymers; phenol resins; alkyd resins; polycarbonate resins; ketone resins; polyester resins; silicon resins; amide resins; hydroxyl group and carboxyl group-modified polyester resins; butyral resins; polyvinyl acetal resins; urethane resins; rosin-based resins; hydrogenated rosin resins; petroleum resins; hydrogenated petroleum resins; maleic acid resins; terpene resins; hydrogenated terpene resins; chroman-indene resins; cyclized rubber-acrylic ester copolymers; copolymers comprising heterocyclic rings not comprising nitrogen (examples of heterocyclic rings are furan rings, tetrahydrofuran rings, thiophene rings, dioxane rings, dioxofuran rings, lactone rings, benzofuran rings, benzothiophene rings, and 1,3-dioxycetane rings); and epoxy resins.

**[0036]** The content of the resin particles dispersed in the oil-base ink of the present invention is desirably 0.5-20 weight percent of the entire quantity of ink. When the quantity is low, problems tend to occur in that it becomes difficult to achieve good affinity of the ink for the image receiving layer of the original print plate, precluding obtaining a good image and compromising print durability. By contrast, when the content is high, problems occur in that it becomes difficult to achieve a

uniform dispersion, the ink tends to clog the spray heads; and it becomes difficult to achieve stable ink spraying.

**[0037]** The nonaqueous dispersed resin particles employed in the present invention can be manufactured by conventionally known mechanical comminution methods or polymer granulation methods. Examples of mechanical comminution methods are the method of, as needed, mixing the materials used to form the resin particles, melting and kneading the mixture, directly comminuting the mixture with a conventionally known pulverizer to form micrograins, adding a dispersion polymer, and redispersing the mixture in a wet disperser (for example, a ball mill, paint shaker, Agay mill, or Dynomill); and the method of prekneading the materials serving as resin particle components with supplementary dispersion polymers (such as a coating polymer) to obtain a kneaded product, comminuting the kneaded product, and admixing a dispersion polymer. Specifically, methods of manufacturing paint and liquid developing agents employed in electrostatic photography can be employed. These are described, for example, in publications such as "Paint Flow and Pigment Dispersion", trans. by Kenji Naoki, Kyoritsu Publishing (1971); Solomon, "The Science of Paint"; Paint and Surface Coating Theory and Practice"; Yuji Harazaki, "Coating Engineering", Asakura

Shoten (1971); and Yuji Harazaki, "The Basic Science of Coating", Maki Shoten(1977).

**[0038]** Conventionally known nonaqueous dispersion polymerization methods are examples of polymerization granulation methods.

Specific examples are described in publications such as "The Most Recent Techniques in Ultramicrograin Polymers", Chapter 2, edited by Minekazu Muroi, CMC Publishing (1991); "Recent Developments in and Practical Use of Electrophotographic Developing Systems and Toner Materials", Chapter 3, compiled by Koichi Nakamura, (annual bulletin of the Japan Scientific Information (Ltd.) 1985); and K. E. J. Barrett, "Dispersion Polymerization in Organic Media", John Wiley (1975).

/6

**[0039]** A dispersion polymer is normally employed to stabilize dispersion of dispersion particles in a nonaqueous solvent.

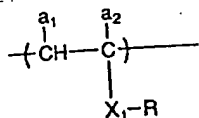
Dispersion polymers are chiefly comprised of repeating units that are soluble in nonaqueous solvents and desirably have a weight average molecular weight  $M_w$  of from  $1 \times 10^3$  to  $1 \times 10^6$ , more preferably falling within the range of from  $5 \times 10^3$  to  $5 \times 10^5$ .

**[0040]** Examples of preferred soluble repeating units of the dispersion polymer employed in the present invention are the polymer components denoted by general formula (2) below.

**[0041]**

[Chem. 5]

General formula (2)



[0042] In general formula (2),  $X_1$  denotes  $\text{-COO-}$ ,  $\text{-OCO-}$ , or  $\text{-O-}$ .

[0043] R denotes an alkenyl group or an alkyl group with 10-32 carbon atoms, preferably an alkenyl group or alkyl group with 10-22 carbon atoms, which may be straight-chain or branching chain, with an unsubstituted group being preferred, but the presence of a substituent being acceptable.

[0044] Specific examples are decyl groups, dodecyl groups, tridecyl groups, tetradecyl groups, hexadecyl groups, octadecyl groups, eicosanyl groups, docosanyl groups, decenyl groups, dodecenyl groups, tridecenyl groups, hexadecenyl groups, octadecenyl groups, and linolel groups.

[0045]  $a_1$  and  $a_2$ , which may be identical or different, desirably denote hydrogen atoms, halogen atoms (for example, chlorine atoms or bromine atoms), cyano groups, alkyl groups with 1-3 carbon atoms (for example, methyl groups, ethyl groups, and propyl groups),  $\text{-COO-Z}^1$ , or  $\text{-CH}_2\text{COO-Z}^1$  (where  $Z^1$  denotes a hydrogen atom or an optionally substituted hydrocarbon group having not more



than 22 carbon atoms (for example, an alkyl group, alkenyl group, aralkyl group, alicyclic groups, or aryl group)).

**[0046]** Specifically, in addition to hydrogen atoms,  $Z^1$  denotes hydrocarbon groups. Examples of preferred hydrocarbon groups are optionally substituted alkyl groups with 1-22 carbon atoms (for example, methyl groups, ethyl group, propyl groups, butyl groups, heptyl groups, hexyl groups, octyl groups, nonyl groups, decyl groups, dodecyl groups, tridecyl groups, tetradecyl groups, hexadecyl groups, octadecyl groups, eicosanyl groups, docosanyl groups, 2-chloroethyl groups, 2-bromoethyl groups, 2-cyanoethyl groups, 2-methoxycarbonylethyl groups, 2-methoxyethyl groups, and 3-bromopropyl groups); optionally substituted alkenyl groups with 4-18 carbon atoms (for example, 2-methyl-1-propenyl groups, 2-butenyl groups, 2-pentenyl groups, 3-methyl-2-pentenyl groups, 1-pentenyl groups, 1-hexenyl groups, 2-hexenyl groups, 4-methyl-2-hexenyl groups, decenyl groups, dodecenyl groups, tridecenyl groups, hexadecenyl groups, octadecenyl groups, and linolel groups); optionally substituted aralkyl groups with 7-12 carbon atoms (for example, benzyl groups, phenethyl groups, 3-phenylpropyl groups, naphthylmethyl groups, 2-naphthylethyl groups, chlorobenzyl groups, bromobenzyl groups, methylbenzyl groups, ethylbenzyl groups, methoxybenzyl groups, dimethylbenzyl groups, and dimethoxybenzyl groups); optionally substituted

alicyclic groups with 5-8 carbon atoms (for example, cyclohexyl groups, 2-cyclohexylethyl groups, and 2-cyclopentylethyl groups); and optionally substituted aromatic groups with 6-12 carbon atoms (for example, phenyl groups, naphthyl groups, tolyl groups, xylyl groups, propylphenyl groups, butylphenyl groups, octylphenyl groups, dodecylphenyl groups, methoxyphenyl groups, ethoxyphenyl groups, butoxyphenyl groups, decyloxyphenyl groups, chlorophenyl groups, dichlorophenyl groups, bromophenyl groups, cyanophenyl groups, acetylphenyl groups, methoxycarbonylphenyl groups, ethoxycarbonylphenyl groups, butoxycarbonylphenyl groups, acetamidephenyl groups, propioamidophenyl groups, and dodecyloylamidophenyl groups).

**[0047]** In addition to the repeating unit denoted by general formula (2), other repeating units can be incorporated into the dispersion polymer as copolymer components. Any compound comprising a monomer capable of copolymerizing with a monomer corresponding to the repeating unit of general formula (2) can be employed as an additional copolymer components

**[0048]** The polymer component denoted by general formula (2) is desirably present in the dispersion polymer in a ratio of not less than 50 weight percent, more preferably, not less than 60 weight percent.

[0049] Specific examples of these dispersion polymers are the resins (Q-1), (Q-2), and (Q-3) for dispersion stabilization employed in the embodiments. Commercial products (Sorprene 1205 made by Asahi Kasei (Ltd.)) may also be employed.

[0050] The dispersion polymers are desirably added in advance in the course of polymerization when the polymer (P) particles are manufactured as latex products.

[0051] The amount of dispersion polymer added when used is about 0.05-4 weight percent of the total ink.

[0052] In addition to the above-described dispersion resin particles, color materials are desirably incorporated as coloring components into the oil-base ink of the present invention.

[0053] Any of the pigments or dyes that have conventionally been employed in oil-base ink components or electrostatic photography-use liquid developing agents can be employed as the color materials.

17

[0054] Both inorganic and organic pigments that are commonly employed in the printing technology field can be employed. Specific examples are: carbon black, cadmium red, molybdenum red, chrome yellow, cadmium yellow, titanium yellow, chrome oxide, viridian, titanium cobalt green, ultramarine blue, Persian blue, cobalt blue, azo pigments, isoindolinon pigments, dioxazine

pigments, suren pigments, perylene pigments, perynon pigments, thioindigo pigments, quinophthalone pigments, and metal complex pigments. These are not specifically limited to conventionally known pigments.

[0055] Dyes are preferably oil-soluble dyes such as azo dyes, metal complex dyes, naphthol dyes, anthraquinone dyes, indigo dyes, carbonium dyes, quinoneimine dyes, xanthene dyes, cyanine dyes, quinoline dyes, nitro dyes, nitroso dyes, benzoquinone dyes, naphthoquinone dyes, phthalocyanine dyes, and metal phthalocyanine dyes.

[0056] These pigments and dyes may be used singly or in suitable combination, and are desirably incorporated in a quantity of 0.01-5 weight percent of the total ink.

[0057] These color materials may be dispersed in the nonaqueous solvent as dispersion particles separate from the dispersion resin particles, or incorporated into the dispersion resin particles. When thus incorporated, pigments and the like are normally coated with a resin material of the dispersion resin particles to form resin coated particles. For dyes and the like, the method of dyeing the surface of the dispersion resin particles to obtain dyed particles is generally employed.

[0058] The average particle diameter of the resin particles, dyed particles, and the like that are dispersed in the nonaqueous

solvent in the present invention is desirably 0.05-5  $\mu\text{m}$ , preferably 0.1-1.0  $\mu\text{m}$ , and more preferably 0.1-0.5  $\mu\text{m}$ . CAPA-500 (trade name of Horiba Seisakujo (K.K.)) can be obtained in this particle diameter.

**[0059]** The dispersion resin particles, coloring particles (or color material particles) in the oil-base ink of the present invention are desirably either positive or negative electroscopic particles.

**[0060]** Electroscopic properties can be imparted to the particles through the proper use of wet electrostatic photographic developer techniques. Specifically, the electroscopic materials and other additives described in above-cited "Recent Developments in and Practical Use of Practice of Electrophotographic Developing Systems and Toner Materials", pp. 139-148; "Foundations and Application of Electrophotography Technology", comp. by the Electrophotography Society, pp. 497-505 (Corona Co., 1988 Annual Bulletin); and Yuji Harazaki, "Electrophotography" 16 (No. 2), p. 44 (1977) may be employed.

**[0061]** Specifics are described in British Patent Nos. 893,429 and 934,038; U.S. Patent Nos. 1,122,397, 3,900,412, and 4,606,989; and Japanese Patent Application Publication Nos. Shō 60-179751, Shō 60-185963, and Hei 2-13965.

[0062] Charge-regulating agents such as those set forth above are employed in a proportion of 0.001-1.0 weight parts per 1,000 weight parts of dispersion medium in the form of a liquid support. Various additives may also be added as desired. The upper limit of the total quantity of these additives is determined by the electrical resistance of the oil-base ink. That is, when the electrical resistance of the ink in a state with the dispersion particles removed drops below  $10^9 \Omega\text{cm}$ , it becomes difficult to obtain good quality continuous gradation images. Thus, the quantity of each additive added must be controlled to within this limit.

[0063] Next, the example of ink-jet image formation by the electric field control method on a SIM-Master (trade name of A.M. Corp), a transfer medium having an image receiving layer comprised chiefly of zinc oxide and binder resin, will be described for a specific mode of offset print plate making employing the oil-based ink of the present invention.

[0064] An example of a device system implementing this method is shown in Fig. 1.

[0065] There is an ink-jet recording device 1 employing oil-base ink in the device system of Fig. 1.

[0066] As shown in Fig. 1, pattern information of an image (graphic or text) to be formed on master 2 passes from an

information supply source such as a computer 3 over a transmission means such as a bus 4 to ink-jet recording device 1 employing oil-base ink. There is oil-base ink collected within a head 10 for ink-jet recording in recording device 1. When master 2 passes into recording device 1, head 10 sprays microdroplets of ink onto master 2 based on the information. Thus, ink adheres to master 2 in this pattern.

[0067] The formation of the image on master 2 in this manner is completed, yielding a plate-forming master (plate making original print plate).

[0068] Figs. 2 and 3 show an example of the configuration of essential elements of an ink-jet recording device such as that in the device system of Fig. 1. In Figs. 2 and 3, identical numbers are used for identical parts in Fig. 1.

[0069] Fig. 2 is a schematic configurational diagram of essential parts of such an ink-jet recording device. Fig. 3 is a partial cross-sectional view of the head.

[0070] As shown in Figs. 2 and 3, head 10 provided in the ink-jet recording device has a slit sandwiched between an upper unit 101 and a lower unit 102. Spray slit 10a is at the front end of this slit. Within the slit is positioned a spray electrode 10b and the interior of the slit is filled with oil-base ink.

[0071] In head 10, based on a digital signal of image pattern information, voltage is applied to spray electrode 10b. As shown in Fig. 2, a counter electrode 10c is positioned opposite spray electrode 10b and master 2 is positioned on counter electrode 10c. Application of a voltage forms a circuit between spray electrode 10b and counter electrode 10c, causing oil-base ink 11 to be sprayed out through spray slit 10a of head 10 to form an image on master 2 positioned on counter electrode 10c.

[0072] The width of the front end of spray electrode 10b is desirably made as narrow as possible to form high-quality images, for example, when printing text.

[0073] For example, filling head 10 of Fig. 3 with oil-base ink and using a spray electrode 10b the front end of which is 20  $\mu\text{m}$  in width, setting the gap between spray electrode 10b and counter electrode 10c to 1.5 mm, and applying a voltage of 3 KV for 0.1 millisecond between the electrodes permits the formation of 40  $\mu\text{m}$  dot text on master 2.

[0074] As set forth above, a print plate is obtained by surface treating with a grease desensitizing treatment solution a master plate on which an image has been formed by an ink-jet method employing oil-base ink on a lithographic print-use original plate to desensitize nonimage portions to grease.



**[0075]** For zinc oxide grease desensitization, conventionally known grease desensitization treatment solutions include cyan compound-comprising treatment solutions having principal components in the form of ferrocyan and ferricyan salts; cyan-free treatment solutions having principal components in the form of ammine cobalt complexes, phytic acid and derivatives thereof, and guanidine derivates; treatment solutions having principal components in the form of inorganic or organic acids forming chelates with zinc ions; and treatment solutions comprising water-soluble polymers.

**[0076]** Examples of cyan compound-comprising treatment solutions are described in Japanese Patent Publication Nos. [Shō] 44-9045 and [Shō] 46-39403 and Japanese Patent Application Publication Nos. Shō-52-76101, Shō 57-107889, and Shō 54-117201.

**[0077]** Examples of phytic acid compound-comprising treatment solutions are described in Patent Application Publication Nos. Shō 53-83807, Shō 53-83805, Shō 53-102102, Shō 53-109701, Shō 53-127003, Shō 54-2803, and Shō 54-44901.

**[0078]** Examples of treatment solutions containing metal complex compounds such as cobalt complexes are described in Patent Application Publication Nos. Shō 53-104301, Shō 53-140103, and Shō 54-18304; and Japanese Patent Publication No. [Shō] 43-28404.

**[0079]** Examples of treatment solutions containing organic and inorganic acids are described in Japanese Patent Publications Nos. Shō 39-13702, Shō 40-10308, Shō 43-28408, and Shō 40-26124; and Patent Application Publication No. Shō 51-11851.

**[0080]** Examples of treatment solutions containing guanidine compounds are described in Patent Application Publication No. Shō 56-111695.

**[0081]** Examples of treatment solutions containing water-soluble polymers are described in Patent Application Publication Nos. Shō 52-126302, Shō 52-134501, Shō 53-49506, Shō 53-59502, and Shō 53-104302; Japanese Patent Publication Nos. Shō 38-9665, Shō 39-22263, Shō 40-763, and Shō 40-2202; and Patent Application Publication No. Shō 49-36402.

**[0082]** It is thought that in all of the above-listed grease desensitization treatments, the zinc oxide in the outer layer is ionized into zinc oxide, this oxide undergoes a chelation reaction with a compound forming a chelate that is present in the grease desensitization treatment solution, a zinc chelate compound is formed, and this precipitates out of the surface layer and is rendered hydrophilic.

**[0083]** Grease desensitization treatment is normally conducted for about 2-60 sec at room temperature (about 15-35°C). This print

plate can then be used with water to offset print about 10,000 copies.

**[0084]**

**[Embodiments]** The present invention is described in detail below through embodiments. However, the present invention is not limited thereto.

**[0085]** An example of the manufacturing of ink-use resin particles (PL) will be given first.

**[0086]** Manufacturing Example 1

Manufacturing of Resin Particles (PL-1)

A mixed solution of 10 g of resin for dispersion stabilization (Q-1) of the structure given below, 100 g of vinyl acetate, and 834 g of Isopar H was heated to a temperature of 70°C with stirring under a nitrogen gas flow. A 0.8 g quantity of 2,2'-azobis(isovaleronitrile) (abbreviated as A.I.V.N.) was added as a polymerization initiator and the mixture was reacted for 3 h. Cloudiness appeared 20 min after addition of the initiator, and the reaction temperature was raised to 88°C. A further 0.5 g of initiator were added and the mixture was reacted for 2 h, after which the temperature was raised to 100°C. The mixture was then stirred for 2 h and the unreacted vinyl acetate was distilled off. Following cooling, the product was passed through 200 mesh nylon cloth. The white dispersion obtained was a latex with good

monodispersion properties, a polymerization rate of 90 percent, and a mean particle diameter of 0.23  $\mu\text{m}$ . The particle diameter was measured with a CAPA-500 (made by Horiba Seisakujo (K.K.)).

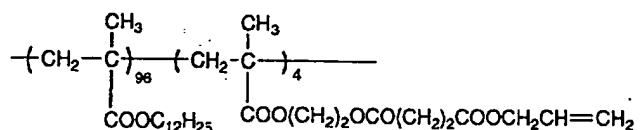
[0087] A portion of the white dispersion was placed on a centrifuge ( $1 \times 10^4$  rpm for 60 min). The precipitating resin particle fraction was collected and dried. The weight average molecular weight (Mw: polystyrene-converted GPC value) of the resin particle fraction was  $2 \times 10^5$  and its glass transition temperature ( $T_g$ ) was 38°C.

[0088]

[Chem. 6]

19

Dispersion stabilization-use resin (Q-1)



Mw  $5 \times 10^4$  (numbers denote weight ratio)

[0089] Manufacturing Example 2

Manufacturing of Resin Particles (PL-2)

A mixed solution of 14 g of dispersion stabilization-use resin (Q-2) of the structure given below and 382 g of Isopar G was heated to a temperature of 50°C with stirring under a nitrogen

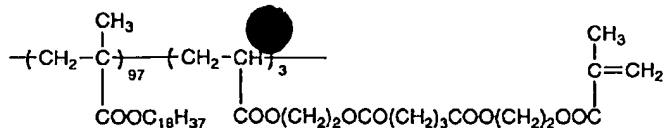
gas flow. To this was added dropwise a mixture of 20 g of methyl methacrylate, 80 g of methyl acrylate, and 0.8 g of 2,2'-azobis(2-cyclopropylpropionitrile) (abbreviated as A.C.P.P.) over a period of one hour and the mixture was reacted for another hour. An 8 g quantity of A.C.P.P. was added and the mixture reacted for 2 h, after which 8 g of A.I.V.N. were added, the mixture was heated to a temperature of 80°C, and the mixture was reacted for 2 h. A 0.5 g quantity of A.I.V.N. was then added and the mixture reacted for 2 h.

**[0090]** The mixture was then heated to a temperature of 100°C, the unreacted monomer was distilled off under a vacuum of 10-20 mmHg, and the mixture was cooled. The mixture was then passed through a 200 mesh nylon cloth, and a latex with good monodispersion properties was obtained in the form of a white dispersion with a polymerization rate of 98 percent and an average particle diameter of 0.17  $\mu\text{m}$ . The resin particle component had a Mw of  $2 \times 10^5$  and a Tg of 30°C.

**[0091]**

**[Chem. 7]**

Dispersion stabilization-use resin (Q-2)



Mw  $6 \times 10^4$  (numbers denote weight ratio)

### [0092] Manufacturing Example 3

#### Manufacturing of Resin Particles (PL-3)

A mixed solution of 12 g of dispersion stabilization-use resin (Q-3) and 553 g of Isopar H having the structure given below was heated to a temperature of 50°C with stirring under a nitrogen gas flow.

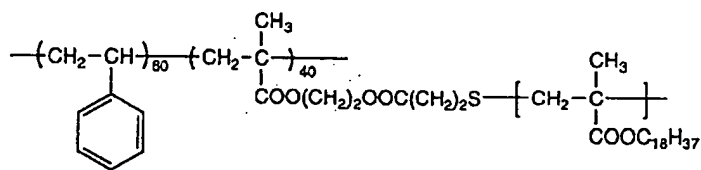
[0093] To this was added dropwise over 30 min a mixed solution of 50 g of methyl methacrylate, 50 g of ethyl acrylate, 1.3 g of 3-methyl mercaptopropionate, and 1.0 g of A.C.P.P., and the mixture was reacted for 1.5 h. A further 0.8 g of A.C.P.P. was added and the mixture was reacted for 2 h. A 0.8 g quantity of A.I.V.N. was added and the mixture was reacted at a temperature of 80°C for 2 h. A 0.5 g quantity of A.C.P.P. was then added and the mixture was reacted for 2 h.

[0094] After cooling, the product was passed through a 200 mesh nylon cloth, yielding a latex with good monodispersion properties in the form of a white dispersion with a polymerization rate of 99 percent and an average particle diameter of 0.15  $\mu\text{m}$ . The resin particle component had a Mw of  $3 \times 10^4$  and a Tg of 37°C.

### [0095]

#### [Chem. 8]

Dispersion stabilization-use resin (Q-3)



Mw  $6 \times 10^4$  [graft portion Mw  $1 \times 10^4$ ] (numbers denote weight ratio)

#### [0096] Manufacturing Example 4

As thermoplastic resin (A), the solid component of a styrene-butadiene copolymer [(48/52) weight ratio] (Sorprene 303, manufactured by Asahi Kasei (K.K.)) was coarsely pulverized in a pulverizer, the Trioblender. A 5 g quantity of the pulverized product, 4 g of dispersion stabilization-use resin (Sorprene 1205, made by Asahi Kasei (K.K.)), and 51 g of Isopar H were charged to a paint shaker (made by Toyo Seiki (K.K.)) having a medium in the form of glass beads about 4 mm in diameter and the mixture was preliminarily dispersed for 20 min. The predispersion product was wet dispersed for 6 h at 4,500 rpm in a Dynomill Model KDL (made by Sinmar Enterprises (K.K.)) having a medium in the form of glass beads 0.75-1 mm in diameter. The product was passed through a 200 mesh nylon cloth, yielding latex in the form of a white dispersion product with an average particle diameter of 0.35  $\mu\text{m}$  and a resin particle component Mw of  $1 \times 10^6$ .

**[0097]** Embodiment 1

A Graphtech-made servoplotter DAS400 capable of plotting personal computer output was modified, the ink-spraying head shown in Fig. 2 was installed in the pen plotter element, a SIM Master (trade name of A.M. Corp.) employed as a light printing-use dry electrophotographic lithographic source print plate was positioned over a counter electrode at a gap of 1.5 mm, and oil-base ink (IK-1) of the composition stated below was printed to make a plate.

**[0098]** <Oil-base ink (IK-1)>

A 10 g quantity of dodecyl methacrylate/acrylic acid copolymer (copolymerization ratio: 95/5 by weight), 10 g of alkali blue, and 30 g of Isopar G were charged along with glass beads to a paint shaker (made by Tokyo Seiki (Ltd.)) and dispersed for 4 h to obtain a fine dispersion of nigrosine.

**[0099]** A 20 g (based on solid) quantity of the ink-use resin particles in the form of the resin particles (PL-1) of Manufacturing Example 1, 10 g of the above-described alkali blue dispersion, 55 g of the alcohol of compound example (13), and 0.30 g of octadecene-half maleic acid octadecyl amide copolymer were diluted with one liter of Isopar G to prepare a positive charge green oil-base ink. The electrical resistance and permittivity of the Isopar G were [blank]. Next, a Ricoh Fuser



Model 592 (made by Ricoh (Ltd.)) was adjusted to generate a surface temperature on the ink image surface of 65°C and heating was conducted for 10 sec to adequately fix the image portion.

**[0100]** The copied image of the plate product (that is, printing plate) obtained was visually examined at 200X magnification by optical microscopy, revealing no problem in the copied image and good fine lines and fine text without abnormalities such as blotting, omission, or damage. Further, no contamination of non-image portions was observed.

**[0101]** After the above-described plate had been manufactured, grease desensitization treatment solution (ELP-E2: Fuji Photographic Film (Corp.) trade name) was placed in the etcher element of a fully automatic printer (Am-2850, a trade name of A.M. Co. (Ltd.)), the grease desensitizing treatment solution (ELP-E2) was diluted fourfold with distilled water as wetting water to obtain a solution, this solution was placed in the wetting water receiving plate, offset printing-use ink was employed, the print plate product was passed through the printer, and printing was conducted.

**[0102]** This yielded more than 3,000 sheets of printed product with sharp images and no background grime.

[0103] Next, an ink-spray test was conducted with the above-described ink jet printer, yielding ink spraying that was stable for 500 sec [sic: h].

[0104] Ink that had been stored at room temperature for 6 months did not exhibit aggregates, and when subjected to the above-described spray test, yielded stable ink spraying.

[0105] When print plates produced under the above-stated conditions were used in actual printing, more than 3,000 sheets of printed product was obtained with sharp images and no background grime.

[0106] Forced redispersion evaluation was conducted.

[0107] That is, the spray head employed in the above-described printer was filled with ink, removed, and stored at 25°C for three days. When the spray head was then immersed for 3 min in Isopar G and light stirring was conducted, all of ink IK-1 was removed from within the slit.

[0108] It is thought that IK-1 ink that had attached in a nonfluid state to the front end of the slit of the spray head during storage was readily redispersed by solvation into the dispersion medium.

[0109] (Comparative Example A) With the exception that oil-base ink IKR-1 of the composition stated below was used in place of

oil-base ink IK-1 in Embodiment 1, the same procedure was conducted as in Embodiment 1.

**[0110]** Comparison Oil-Base Ink IKR-1

With the exception that the alcohol of compound example (13) in oil-base ink IK-1 was replaced with 55 g of 1-tetradecyl alcohol (straight chain fatty acid alcohol), ink IK-1 was identically prepared.

**[0111]** (Comparative Example B) With the exception that oil-base ink IKR-2 of the composition stated below was used in place of oil-base ink IK-1 in Embodiment 1, the same procedure was conducted as in Embodiment 1.

**[0112]** Comparison Oil-Base Ink IKR-2

With the exception that the 55 g of the alcohol of compound example (13) in oil-base ink IK-1 was not employed, ink IK-1 was identically prepared.

**[0113]** Lithographic print plates obtained using the oil-base inks of Comparative Examples A and B initially yielded more than 3 thousand sheets of printed product without grime and with sharp images in the same manner as in Embodiment 1.

**[0114]** However, in the ink spray test, Comparative Example A stopped stably spraying ink at 200 h and Comparative Example B at 100 h.

[0115] When the inks of the comparative examples were stored for six months, aggregates precipitated out of both (A) and (B), and even with shaking, redispersion was impossible.

[0116] Further, when a forced ink redispersion test was conducted under the same conditions as in Embodiment 1, the adhesion product remained in the slit of the spray head element.

[0117] As set forth above, the oil-base ink of the present invention affords good ink spraying stability and forms sharp images without grime even when continuously making plates for extended periods, and exhibits good print durability even when used as a print plate.

[0118] Embodiments 2-11

With the exception that the oil-base inks recorded in Table 1 were employed in place of oil-base ink (IK-1) in Embodiment 1, plate making and printing were conducted in the same manner as in Embodiment 1.

[0119] The oil-base inks were prepared employing 60 g of the alcohols recorded in Table 1 in place of the alcohol of compound example (13) in oil-base ink (IK-1).

/11

[0120]

[Table 1]

Table 1

Embodiment	Oil- base ink	Alcohol of present invention	Embodiment	Oil- base ink	Alcohol of present invention
2	IK-2	Compound example (1)	7	IK-7	Compound example (18)
3	IK-3	Compound example (3)	8	IK-8	Compound example (21)
4	IK-4	Compound example (11)	9	IK-9	Compound example (23)
5	IK-5	Compound example (14)	10	IK-10	Compound example (26)
6	IK-6	Compound example (16)	11	IK-11	Compound example (30)

[0121] It will be understood that all of the plates obtained were of the same quality as the print plates of Embodiment 1, and had print durability of 3,000 sheets or more.

**[0122]** Further, in 500 h ink spray tests and forced redispersion tests conducted in the same manner as in Embodiment 1, all of the inks exhibited the same good performance as ink IK-1.

**[0123]** Embodiment 12

Ink (IK-12) of the composition given below was employed as oil-base ink and special ink-jet glossy film was employed as transfer material in an electric field controlled ink-jet printer identical to that in Embodiment 1. Employing an MJA4SP6 (made by Seiko Epson (Ltd.)), image formation was conducted in the same manner as in Embodiment 1.

**[0124]** <Oil-base ink (IK-12)>

A 10 g quantity of poly(decylmethacrylate), 30 g of Isopar H, and 10 g of nigrosine pigment were charged with glass beads to a paint shaker and dispersion was conducted for 6 h to obtain a fine nigrosine dispersion.

**[0125]** A 20 g quantity (based on solid weight) of resin particles for ink in the form of the white resin dispersion (PL-2) obtained in manufacturing example 2, 13 g of the above-described nigrosine dispersion, 60 g of the alcohol of compound example (16), and 0.22 g of [octadecylvinylether-half maleic acid dodecylamide] copolymer were diluted with one liter of Isopar G to prepare black oil-base ink.

[0126] The copy sheet obtained had no grime on imaged portions, afforded copy quality without blurring of fine lines or Mincho font fine text, and yielded sharp images without omission.

[0127] Further, an ink spray test was conducted in the same manner as in Embodiment 1. Even after 500 h, the ink was as stable as at the outset.

[0128] When ink that had been stored for six months was used to make copies in the same manner as above, copy images were obtained that were of precisely the same quality as those obtained with ink that had not been stored. In forced redispersion tests, the ink also exhibited performance as good as that of ink IK-1.

**[0129] Embodiment 13**

With the exception that oil-base ink (IK-13) was used in place of oil-base ink (IK-1) in Embodiment 1, plates were prepared and printing conducted in the same manner as in Embodiment 1, yielding equivalent results.

[0130] Oil-base ink (IK-13) was prepared in the same manner with the exception that resin particles (PL-3) were employed in place of resin particles (PL-1) in oil-base ink (IK-1).

**[0131] Embodiment 14**

With the exception that oil-base ink (IK-14) of the following composition was used in place of oil-base ink (IK-1) in

Embodiment 1, plates were prepared and printing conducted in the same manner as in Embodiment 1, yielding results equivalent to those obtained in Embodiment 1.

**[0132]** <Oil-base ink (IK-14)>

A mixture of 100 g of ink-use resin particles in the form of the white dispersion (PL-1) obtained in Manufacturing Example 1 and 1.5 g of Sumikaron black was heated to a temperature of 100°C and stirred with heating for 4 h. After being cooled to room temperature, the mixture was passed through 200 mesh nylon cloth and the remaining dye was removed, yielding a black resin dispersion with a mean particle diameter of 0.24  $\mu\text{m}$ .

**[0133]** A 120 g quantity of this black resin dispersion, 0.45 g of dizirconium naphthenate, and 50 g of the alcohol of compound example (20) were diluted with one liter of Shellsol 71 to prepare black oil-base ink.

**[0134]** Embodiment 15

With the exception that oil-base ink (IK-15) of the composition given below was employed in place of oil-base ink (IK-1) in Embodiment 1, plates were made and printing conducted in the same manner as in Embodiment 1.

/12

**[0135]** <Oil-base ink (IK-15)>



After thoroughly mixing a coating-use resin in the form of ethyl methacrylate/dodecyl methacrylate (85/15 weight ratio) copolymer (resin glass transition temperature of 45°C and  $M_w$   $5 \times 10^4$ ) and coloration pigment in the form of carbon black #40 (made by Mitsubishi Kasei (Ltd.)) in a weight ratio of 1:1, the mixture was hot kneaded in a triple roll mill heated to 100°C. A mixture comprising 12 g of the kneaded product, 4 g of styrene-butadiene polymer (Sorpren 1205 made by Asahi Kasei (Ltd.)), and 76 g of Isopar G was dispersed in a Dynamill. The viscous solution thus obtained was diluted with Isopar G to a solid component concentration of 15 g/L and  $28 \times 10^{-4}$  mole/L of dioctyl sulfosuccinate and 65 g of the alcohol of compound example (28) were added to prepare black oil-base ink.

**[0136]** The ink yielded an image of the same quality as the printing plate of Embodiment 1, with a print durability of more than 3,000 sheets.

**[0137]** In 500 h ink spray tests and forced redispersion tests identical to those in Embodiment 1, the ink exhibited precisely the same superior performance as ink IK-1.

#### **[Brief Description of the Figures]**

**[Fig. 1]** A schematic configurational diagram of an example of the device system employed in the present invention.

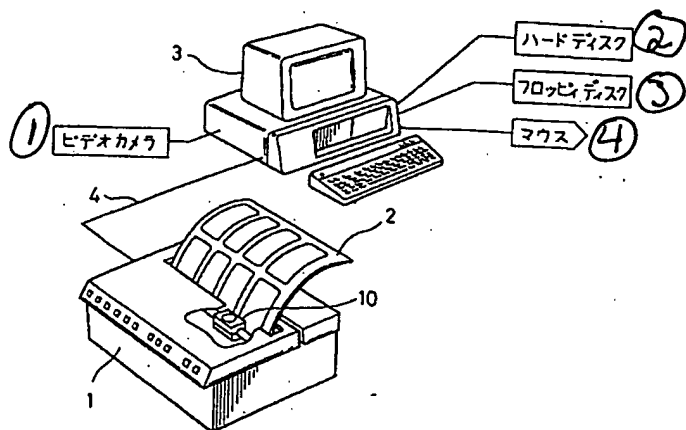
**[Fig. 2]** A schematic configurational diagram showing essential components of the ink-jet recording device employed in the present invention.

**[Fig. 3]** A partial cross-sectional view of the head of the ink-jet recording device employed in the present invention.

**[Key to the Numerals]**

- 1: Ink-jet recording device
- 2: Master
- 3: Computer
- 4: Bus
- 10: Head
- 10a: Spray slit
- 10b: Spray electrode
- 10c: Counter electrode
- 11 Oil-base ink
- 101: Upper unit
- 102: Lower unit

[Fig. 1]



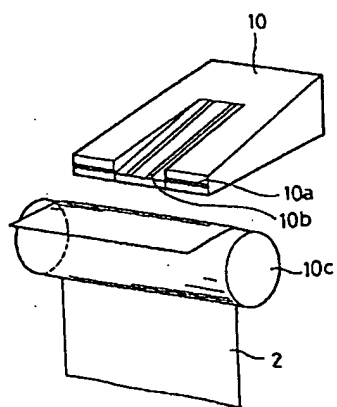
(1) Video camera

(2) Hard disk

(3) Floppy disk

(4) Mouse

[Fig. 2]



[Fig. 3]

